



後記号なし

特 許 願 (5)

昭和 49 年 12 月 16 日

特 許 庁 長 官 殿

## 1. 発 明 の 名 称

セルロースアセテート中空糸の製造方法

## 2. 発 明 者

イワケン オゾマ <sup>チユウケン</sup> セイゾウホウホウ <sup>ミズ タニヨウジ</sup>  
山口県岩国市尾津町1丁目28番 水谷 昭 治  
(ほか2名)

## 3. 特 許 出 願 人

大阪市東区南本町1丁目11番地  
(300) 帝 人 株 式 会 社  
代 表 者 大 屋 晋 三

## 4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号  
(飯 野 ビ ル)帝 人 株 式 会 社  
(7726) 弁 理 士 前 田 純  
通 信 先 (506) 4481 高 山

## 5. 添 附 書 類 の 目 録

- (1) 明 細 書 1 通  
(2) 委 任 状 1 通  
(3) 願 書 副 本 1 通

特 許 庁  
49-143514

- 1 - 49 143514

明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

セルロースアセテート中空糸の製造方法

## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

セルロースアセテートを溶解紡糸し中空糸を製造するに際し、平均分子量200~1000の水溶性多価アルコールをセルロースアセテートに対し20~38重量%混合し紡糸温度190~250℃、紡糸ドラフト300以下で溶解紡糸することを特徴とするセルロースアセテート中空糸の製造方法。

## 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明はセルロースアセテートの中空糸の製造方法に関し、その目的とするところは、選択透過性薄膜として真円度、強度、透過性の優れたセルロースアセテート中空糸を得るための改良された溶解紡糸方法を提供することにある。

従来セルロースアセテートは一般に乾式紡糸によつて得られた。しかも特殊用途例えば特公

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 51-70316

④公開日 昭51.(1976)6.17

②特願昭 49-143514

②出願日 昭49.(1974)12.16

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7206 47  
7107 47

⑤日本分類

42 C12  
2A11E112⑤ Int. Cl<sup>2</sup>D01F 2/28  
D01F 1/08  
D01D 4/24  
C08L 1/12

昭44-14215号に示されている如く流体混合物の分離、精製の目的の為に使用される選択透過性薄膜としてセルロースアセテートを用いる場合、又は該薄膜を酸化し再生セルロースとして用いる場合、溶解紡糸して中空糸となす方法が工程的にも性能的にも好ましいといえる。しかし一般にもセルロースアセテート単独でも溶解紡糸可能ではあるが紡糸安定性が悪く可塑剤が併用される。例えばセルロースアセテートの可塑剤として使用される物質としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、テトラメチレンスルホン、2,4-ジメチルスルホン、トリアセチン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、2-ピロリドン、ジメチルスルホオキシド、トリフェニルホスフェート等が挙げられる。そして水の透過性の良好な性質を有し、真円形に近い断面形状をもちかつ製造操作において取扱い易い強靱な中空糸を得るには前記可塑剤として、水溶性多価アルコール特に分子量200以上のものが最適である。

特開 昭51-70316 (2)

即ちかかる水溶性多価アルコールは、セルロースアセテートに対し

- 1) 溶融紡糸時には可塑剤として作用し、又
- 2) 得られた中空糸を水又はアルカリ性水溶液で処理することにより該中空糸壁に選択透過性の良好な微細な空孔を生じさせるといふ二つの作用効果を有する。

しかるにかかる水溶性多価アルコールはセルロースアセテートに対しては相溶性が低い。特に分子量の高いものはセルロースアセテートとの混合の均一性が悪く、安定な溶融紡糸が困難でありひいては高品質の中空糸を得ることが難かしい。本発明者等はいかかる問題を解決すべく研究の結果、水溶性多価アルコールの分子量、混合量紡糸温度及び紡糸ドラフトを特定範囲内に選定することにより、安定な溶融紡糸が可能となることを見出し、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、セルロースアセテートを溶融紡糸し中空糸を製造するに際し、平均分子量

- 3 -

一方平均分子量が1000を超えるセルロースアセテートに対し可塑化効果が小さく実質的に均一混合は難かしく、溶融紡糸時の操作安定性が悪く紡糸中の断糸が発生したり、中空糸の切断強度が低くなり易い。又、水溶性多価アルコールの混合量はセルロースアセテートに対し20〜38重量%とする必要がある。可塑化効果の比較的大きい平均分子量の小さな水溶性多価アルコールを用いてもセルロースアセテートに対し20重量%未満では可塑化効果に乏しく、成型性が劣り、紡糸時に断糸が発生する。

38重量%を超えると十分な可塑化効果は得られるが、中空糸の強度が低くなり又真円性良好な断面形状のものを得ることが難しい。

尚、セルロースアセテートと水溶性多価アルコールとの混合に際し、これらの相溶性が劣るため、該アセテートを細かく粉砕し多価アルコールの浸透を促進させるのがよい。少なくともこのセルロースアセテート粉末は実質的に粒度20メツシユ未満の粒子が存在せず50メツシユ

- 5 -

200〜1000の水溶性多価アルコールをセルロースアセテートに対し20〜38重量%混合し、紡糸温度190〜250℃、紡糸ドラフト300以下で溶融紡糸することを特徴とするセルロースアセテート中空糸の製造方法である。

本発明に於てセルロースアセテートとはセルロースジアセテート又はセルローストリアセテートを云う。

又、水溶性多価アルコールとは低重合度のポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール及び両者の共重合体又はこれ等と他の化合物との付加物等である。更に該水溶性多価アルコールの平均分子量は末端基測定により求めた数平均分子量である。

本発明ではかかる水溶性多価アルコールの平均分子量は200〜1000とする必要がある。平均分子量が200未満では得られるセルロースアセテート中空糸を例えばアルカリ水溶液でケン化溶出しても該中空糸壁に微細な空孔を効果的に作ることはできない。

- 4 -

ユを超える粒子が80重量%以上であるのが望ましい。大きい粒子が混じっていると溶融時に熱分解を起しやすく又紡糸での断糸が発生しやすい。又、セルロースアセテート粉末と水溶性多価アルコールとの混合及び乾燥は例えばジャケット付のリボンブレンダーで行うのが好ましい。この混合粉末は直接溶融紡糸機に供給し、繊維に成型してもよいし混合粉末を一度エクストルダ―押出機等で溶融混合し、チップとなし、該チップを溶融紡糸機に供給することもできる。セルロースアセテートと水溶性多価アルコールとの混合均一性を大にし溶融時の熱分解、紡糸時の断糸を防止し得られる中空糸の強度を大とするには後者の方法即ち混合物をペレット化してから溶融紡糸する方法が特に好ましい。

そして、セルロースアセテートと可塑剤の混合粉末又は混合チップは紡糸に先立ち溶融時の加水分解、熱劣化を防止するため水分率0.2%以下、更に好ましくは0.1%以下に乾燥するとよい。次いで前記混合粉末又は混合チップを紡

- 6 -

特開昭51-70316(3)

糸温度190~250℃で中空糸に溶融紡糸する。

ここで紡糸温度とは紡糸口金パック内部の温度を云う。紡糸温度が250℃を越えるとセルロースアセテートの熱分解、加水分解が著しく安定な紡糸が難しい。

又190℃未満では、溶融セルロースアセテートの曳糸性が低下し糸切れが多発し正常紡糸が不可能である。

尚、中空糸に溶融紡糸するに際し、紡糸口金孔として二重管型(チューブインオリフィスタイプ)又はスリット型(セグメントツドアークタイプ)等を用いて紡糸すれば真円度の高い中空糸を得ることができる。更にかかる紡糸時の紡糸ドラフト(紡糸速度/紡糸口金孔吐出速度)は300以下としなければならない。

本発明で使用する重合体は本来溶融できないが溶融性の悪いセルロースアセテートに可塑剤を入れて、溶融可能にした重合体であるから、ポリエステル、ポリアミドの如き曳糸性の良好

- 7 -

酢化度54.0%のセルロースジアセテートフレークスを粉砕機により粉末となし、各々平均分子量が62,200, 40,000, 15,000のエチレングリコール又はポリエチレングリコールを25重量%加えリボンブレンダーで乾燥も兼ね85℃、4時間混合した。この混合粉末をルーダー型押出し機に供給し、200℃~230℃で溶融し、押出されたストランドを冷却水で冷却したのちカットし、径2mmφ、長さ3mmのチップとなした。このチップを熱風乾燥機で100℃10時間乾燥を行ない水分率0.15%とした。該乾燥チップをルーダー型溶融紡機に供給し、中空糸に溶融紡糸した。紡糸孔は外径3%、内径2.4%の二重管型で内口より窒素ガス、外口と内口の間から溶融物を吐出させる。紡糸温度は220℃、紡速150m/minで紡糸ドラフトは80であつた。捲取つた中空糸のサイズは外径、340ミクロン、内径250ミクロンであつた(実験例1~4)。

以上の他に、アセテートフレークスに対する

- 9 -

なポリマー比較すれば、繊維化が難かしい。特に紡糸中におけるドラフト即ち繊維の伸長率が大きくなると切断が発生し易い。従つて本発明の如き、平均分子量200~1000の水溶性多価アルコールで可塑化されたセルロースアセテートでは紡糸ドラフトが300を越えると断糸が起生し、実質的に溶融紡糸が不可能となるのである。尚、紡糸速度は紡糸ドラフトによつて異なるが通常100~1000m/min好ましくは150~500m/minで行なえばよい。

斯くしてセルロースアセテートに対し、水溶性多価アルコール可塑剤が均一に分散し、浸透しており紡糸性よく溶融紡糸することができる。しかも得られる中空糸は、真円度、切断強伸度、流体透過性にすぐれており特に流体分離、透過用薄膜として好適なものである。

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 実施例

- 8 -

ポリエチレングリコールの混合量、紡糸温度、紡糸ドラフトを種々変更した場合の他上記と同様の条件で得られた結果(実験例5~10)を併せ表1表に示す。

- 10 -

特開 昭51-70316 (4)

オ 1 表

| 実験系     | エチレングリコール又は<br>ポリエチレングリコール<br>の平均分子量 | 可塑剤混合量<br>(重量%) | 紡糸温度<br>(℃) | 紡糸<br>ドラフト | 紡糸断糸率<br>(回/hr) | 真円度<br>(短径/長径) | 切断強度<br>(g/den) |
|---------|--------------------------------------|-----------------|-------------|------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 1(比較例)  | 62                                   | 25              | 220         | 80         | 1               | 0.83           | 0.53            |
| 2(本発明)  | 200                                  | "               | "           | "          | 0               | 0.92           | 0.40            |
| 3( " )  | 400                                  | "               | "           | "          | 0               | 0.98           | 0.42            |
| 4(比較例)  | 1500                                 | "               | "           | "          | 8               | 0.95           | 0.21            |
| 5( " )  | 400                                  | 15              | 240         | "          | 2               | 0.92           | 0.18            |
| 6( " )  | "                                    | 40              | 200         | "          | 0               | 0.89           | 0.35            |
| 7( " )  | "                                    | 25              | 180         | "          | 紡糸不能            | -              | -               |
| 8( " )  | "                                    | "               | 260         | "          | 6               | 0.81           | 0.20            |
| 9(実施例)  | "                                    | "               | 220         | 300        | 5               | 0.85           | 0.35            |
| 10(比較例) | "                                    | "               | 220         | 350        | 紡糸不能            | -              | -               |

- 11 -

オ 1 表より明らかな様にポリエチレングリコールの平均分子量が200未満の場合、混合量が38%を超える場合、紡糸温度が250℃を超える場合では中空糸に紡糸したときの真円性が悪く、又断糸、切断強度もやゝ低水準で望ましくない。又ポリエチレングリコールの平均分子量が1000を超える場合可塑剤混合量が20重量%未満の場合、紡糸温度が190℃未満の場合、及びドラフトが300を超える場合では中空糸の切断強度が低く紡糸中の断糸率が高い。特に実験系7、系10では断糸が多く事実上紡糸不可能であつた。本発明の請求範囲に示した範囲内の条件では、断糸が少なく、中空糸の真円性、切断強度の点からも高水準で望ましいものであることがわかる。

## 4. 前記以外の発明者

イバヤシ フクイ  
大阪府茨本市福井 502-34

ハヤシ カズシゲ  
林 一 成

タカダワ キマサヲキ  
山口県萩市郷和本町字和本 40-6

フジモト イワオ  
藤本 伊 雄

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁護士 前田 純 博